

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 5 月 1 0 日
Date of Application:

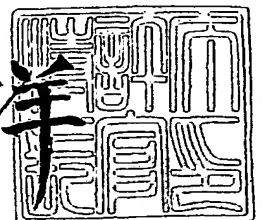
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 4 0 1 5 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 1 4 0 1 5 2]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



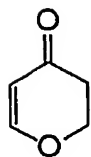
【書類名】 特許願
【整理番号】 TSP040501
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D309/30
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 西野 繁栄
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 弘津 健二
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 島 秀好
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 【氏名】 鈴木 忍
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

金属触媒の存在下、式 (1)

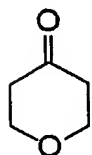
【化 1】



(1)

で示されるジヒドロピラン-4-オンと水素とを、非プロトン性溶媒とアルコール溶媒の混合溶媒中で反応させることを特徴とする、式 (2)

【化 2】



(2)

で示されるテトラヒドロピラン-4-オンの製法。

【請求項 2】

金属触媒が、パラジウム、白金及びニッケルからなる群より選ばれる少なくともひとつの金属原子を含むものである請求項 1 記載のテトラヒドロピラン-4-オンの製法。

【請求項 3】

非プロトン性溶媒が、脂肪族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類、カルボン酸エステル類、エーテル類、又はそれらの混合物である請求項 1 記載のテトラヒドロピラン-4-オンの製法。

【請求項 4】

混合溶媒中のアルコール溶媒が 5～95 容量 % の範囲にある請求項 1 記載のテトラヒドロピラン-4-オンの製法。

【書類名】明細書

【発明の名称】テトラヒドロピラン-4-オンの製法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジヒドロピラン-4-オンからテトラヒドロピラン-4-オンを製造する方法に関する。テトラヒドロピラン-4-オンは、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

【背景技術】

【0002】

従来、テトラヒドロピラン-4-オンを製造する方法としては、例えば、ラネーニッケルの存在下、ピラン-4-オンと水素とを、常圧下、エタノール中にて室温で3時間反応させて、収率58%でテトラヒドロピラン-4-オンを製造する方法（例えば、非特許文献1参照）や、パラジウム／炭酸スカンジウム存在下、ピラン-4-オンと水素とを、加圧下、メタノール中にて20℃で30分間反応させて、収率75%でテトラヒドロピラン-4-オンを製造する方法（例えば、非特許文献2参照）が開示されている。しかしながら、これらの方法では、目的物であるテトラヒドロピラン-4-オンの収率を高めるために、触媒活性の調整を行わなければならない等の細かい操作が必要であり、工業的な製法としては不利であった。

【非特許文献1】 Bulletin de la Societe Chimique de France, 1959, 36.

【非特許文献2】 Helv. Chim. Acta., 31, 65 (1948)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、即ち、上記問題点を解決し、簡便な方法によって、ジヒドロピラン-4-オンから高収率でテトラヒドロピラン-4-オンを得る、工業的に好適なテトラヒドロピラン-4-オンの製法を提供することである。

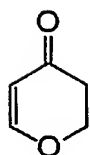
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の課題は、金属触媒の存在下、式（1）

【0005】

【化1】



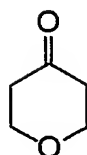
(1)

【0006】

で示されるジヒドロピラン-4-オンと水素とを、非プロトン性溶媒とアルコール溶媒の混合溶媒中で反応させることを特徴とする、式（2）

【0007】

【化2】



(2)

【0008】

で示されるテトラヒドロピラン-4-オンの製法によって解決される。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、簡便な方法によって、ジヒドロピラン-4-オンから高収率でテトラヒドロピラン-4-オンを得る、工業的に好適なテトラヒドロピラン-4-オンの製法を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の反応において使用する金属触媒としては、パラジウム、白金及びニッケルからなる群より選ばれる少なくともひとつの金属原子を含むものであり、具体的には、例えば、パラジウム/炭素、パラジウム/硫酸バリウム、水酸化パラジウム/白金、白金/炭素、硫化白金/炭素、パラジウム-白金/炭素、酸化白金、ラネーニッケル等が挙げられる。なお、これらの金属触媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

【0011】

前記金属触媒の使用量は、金属原子換算で、ジヒドロピラン-4-オン1モルに対して、好ましくは0.0005~0.5モル、更に好ましくは0.001~0.1モルである。

【0012】

本発明の反応において使用する水素の量は、ジヒドロピラン-4-オン1モルに対して、好ましくは1~20モル、更に好ましくは1.1~5モルである。

【0013】

本発明の反応において使用する混合溶媒とは、非プロトン性溶媒とアルコール溶媒との混合溶媒であり、混合溶媒中のアルコール溶媒は、好ましくは5~95容量%、更に好ましくは10~90容量%である。又、前記混合溶媒の使用量は、反応液の均一性や攪拌性によって適宜調節するが、ジヒドロピラン-4-オン1gに対して、好ましくは0.5~50g、更に好ましくは1~10gである。

【0014】

前記非プロトン性溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル等のカルボン酸エステル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。なお、これらの非プロトン性溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

【0015】

前記アルコール溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールが挙げられる。なお、これらのアルコール溶媒は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

【0016】

本発明の反応は、例えば、水素ガス雰囲気にて、ジヒドロピラン-4-オン、金属触媒、芳香族系溶媒及びアルコール溶媒を混合し、攪拌しながら反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは0~100℃、更に好ましくは5~60℃であり、反応圧力は、好ましくは0.1~10MPa、更に好ましくは0.1~1MPaである。

【0017】

なお、最終生成物であるテトラヒドロピラン-4-オンは、反応終了後、中和、抽出、濾過、濃縮、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の一般的な方法によって単離・精製される。

【実施例】

【0018】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0019】

参考例1（ジヒドロピラン-4-オンの合成）

攪拌装置、温度計、還流冷却器及び水素を充填した風船を備えた内容積20mlのガラス製フラスコに、ピラン-4-オン3.0g(31.2mmol)、5質量%パラジウム/炭素0.6g(50%含水品

;パラジウム原子として0.14mmol)、トルエン30ml及びエタノール3mlを加え、水素雰囲気下、攪拌しながら室温で1時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾液を濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;ヘキサン:酢酸エチル=10:1)で精製して、無色液体として、ジヒドロピラン-4-オン1.0gを得た(単離収率;33%)

°

ジヒドロピラン-4-オンの物性値は以下の通りであった。

【0020】

CI-MS(m/e); 99(M+1)

¹H-NMR(CDC13, δ (ppm)); 2.57~2.63(2H, m)、4.50(2H, dd, J=7.6Hz, 6.8Hz)、5.41(1H, d, J=6.1Hz)、7.35(1H, d, J=6.1Hz)

【0021】

実施例1 (テトラヒドロピラン-4-オンの合成)

攪拌装置、温度計、還流冷却器及び水素を充填した風船を備えた内容積20mlのガラス製フラスコに、参考例1で合成したジヒドロピラン-4-オン500mg(5.1mmol)、5質量%パラジウム/炭素100mg(50%含水晶;パラジウム原子として0.02mmol)、トルエン5ml及びエタノール0.5mlを加え、水素雰囲気下、攪拌しながら室温で3時間反応させた。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析(内部標準法)したところ、テトラヒドロピラン-4-オン361mgが生成していた(反応収率:71%)。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本発明は、ジヒドロピラン-4-オンからテトラヒドロピラン-4-オンを製造する方法に関する。テトラヒドロピラン-4-オンは、医薬・農薬等の原料や合成中間体として有用な化合物である。

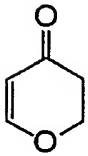
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、簡便な方法によって、ジヒドロピラン-4-オンから高収率でテトラヒドロピラン-4-オンを得る、工業的に好適なテトラヒドロピラン-4-オンの製法を提供することである。

【解決手段】 本発明の課題は、金属触媒の存在下、式（1）

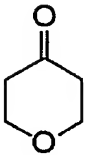
【化1】



(1)

で示されるピラン-4-オンと水素とを、非プロトン性溶媒とアルコール溶媒の混合溶媒中で反応させることを特徴とする、式（2）

【化2】



(2)

で示されるテトラヒドロピラン-4-オンの製法によって解決される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-140152
受付番号	50400776220
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 5月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 5月10日

特願 2 0 0 4 - 1 4 0 1 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 1 月 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
氏 名	宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018949

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-140152
Filing date: 10 May 2004 (10.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.